

19) FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY
12) GERMAN PATENT OFFICE
10) PATENT NO. DE 41 31 516 A1
(Offenlegungsschrift)

51) Int. Cl.⁵: C 09 K 5/00
F 24 J 2/00
21) Filing No.: P 41 31 516 2
22) Filing Date: September 21, 1991
43) Publication Date: April 8, 1993

72) Inventor: Arnold Grimm
6405 Eichenzell, DE
74) Applicant: RS Automatisierung GmbH
6800 Mannheim, DE
71) Representative: Dipl.-Ing. W. Fischer
Patent Attorney
6700 Ludwigshafen

Request for examination has been filed pursuant to § 44 PatG

54) HEAT CARRIER FLUID

57) The present invention relates to a heat carrier fluid, particularly for solar collectors, with a content of very finely ground aluminum particles.

Description

The present invention relates to the use of low heat potentials, particularly in the context of the conversion of solar energy in solar collectors, in which a heat carrier fluid is circulated.

Here, the fluid is heated at the place of higher heat potential, and the heat content is transferred to the place of lower potential, where it is removed.

Known heat carrier fluids, such as water, glycols, organic or synthetic heat carrier oils present particularly the drawback of a relatively low heat conductivity, so that the rate of heat transfer between the place of generation and the place of removal is accordingly reduced, where at the place of the heat uptake, as well as at the place of heat removal, the heat transfer from the surfaces of the system, as well as in the reverse direction, is negatively influenced by the low heat conductivity, so that the difference in potential can be exploited only unsatisfactorily.

DE-OS 33 01 764 disclosed a heat carrier fluid, which contains suspended finely ground inorganic particles, to increase the heat conductivity of the fluid.

The substances which are used in practice in this context, such as ferrites or ferrosilicon, however, because of their low deposition rate and a clear increase in viscosity, have not been used successfully, so that, at this time, it is impossible to exploit the high heat conductivity, which in itself is desirable; this means that to date it has been impossible to use a high heat transfer rate with such mixtures.

Therefore, the problem of the present invention is to provide a possibility where metal powders can be used in heat carrier fluids, without requiring, as a result of a high deposition rate of the metal particles, continuous stirring or extremely high circulation speeds in fluid conveying systems, to continuously maintain a high level of turbulence.

The problem is successfully solved according to the invention by admixing very finely ground aluminum powder with a known heat carrier fluid.

Surprisingly, very finely ground aluminum powder can be suspended substantially better in a heat carrier fluid than the inorganic additives which are known to date, so that a heat carrier fluid which has been prepared in this manner is maintained in circulation substantially more easily and thus the desired exploitation of small differences in heat potential can be increased substantially compared to conventional solutions.

A heat carrier fluid, which has been modified in this manner, surprisingly presents, for example, with the addition of 3 vol% of metal particles, a heat conductivity which is more than doubled.

The use of such a fluid is not limited only to the transfer of solar heat or similar energy at low potential, in principle it can also be used to remove the heat released by the earth or other types of heat through exchange surfaces and to transfer the heat with considerably greater efficiency.

This fluid can also be used equally effectively in the reverse direction for cooling.

The grain size of the aluminum particles here must be such that it can be ground down to values allowing the particles to be substantially suspended in a state of suspension. For this purpose, they present diameters of approximately 8 nm to approximately 1 μm .

The particles can be added to the fluid, preferably in quantities of 0.5-10 vol%.

To prevent oxidation of the metal particles, which present a very large surface area after grinding and therefore are particularly sensitive to oxidation, and to prevent the possibly resulting explosive gas formation, it is proposed to admix known suitable oxidation inhibitors, such as, preferably, those based on phenol, to the heat carrier fluid.

It is also possible to include additives which prevent aggregation; polyacrylic acids are particularly suitable for that purpose; they confer an identical negative electrical charge to the particles, so that they repel each other mutually.

Furthermore, independently of the quantity of aluminum powder used, it is advantageous to increase the capacity of the suspension to be pumped by adding surfactants, which lower the viscosity, which has been increased by the addition of metal particles. In this context, it is preferred to use the alkylaryl ethoxylates, which in themselves are known.

An additional, very desirable, effect occurs as a result of the addition of the metal particles, because they blacken the transfer fluid. The heat carrier fluid according to the invention is therefore not only suitable for the uptake of heat by convection or heat conduction, it is also particularly appropriate for the direct absorption of, in particular, infrared radiation from solar light in solar collectors. Here, the pipe or plate chamber system which conveys the fluid is not colored (blackened) and thus permeable to radiation, so that the liquid itself is heated and the heat uptake occurs directly and not indirectly (via heat conduction) through heated (blackened) walls, which leads to an increase of at least 15% of the effectiveness of the use of the heat.

The manufacture of the very finely ground aluminum powder, to be used according to the invention, is associated with a problem, namely the dust particles bind considerable quantities of air on their surfaces and they are therefore difficult to stir and suspend in the fluids. To prevent simultaneously corrosion of the metal in the transfer fluid and the associated hydrogen formation, it is proposed to grind the aluminum in the presence of the oxidation inhibitors and/or the transfer fluid itself.

The tables below present test results, which document the superiority of the procedure according to the invention.

Table I here contains the measured values of the viscosity of a commercial heat carrier fluid (Marlotherm S from the company Hüls, Marl – a synthetic heat carrier oil – measured using a rotation viscosimeter VT 02 from the company HAAKE Messtechnik [Measurement Technology], Karlsruhe), which were obtained, at different temperatures, with the pure fluid with the addition of 3 vol% of aluminum powder having an average grain size of approximately 0.1 μm and with such an addition supplemented with 0.3-1.5 wt% alkylaryl ethoxylate.

Table I

Temperature	Viscosity [10^{-3} Pa·s]		
	Pure fluid	Addition Metal particles	Addition Surfactant
20	41	7.1	4.0
60	7.6	13.8	6.8
100	2.9	4.9	4.0
160	1.3	1.8	1.0
200	0.86	1.2	0.8
240	0.62	0.9	0.55

The increase in viscosity after the addition of 3 vol% of metal particles can thus be more than compensated by the addition of small amounts of surfactant.

Table II

Here the increase in the heat conductivity of the fluid used in Table I is examined. The addition of the surfactant does not cause a detectable change in the values.

Table II

Temperature [°C]	Heat conductivity λ [W/mK]	
	Pure fluid	After the addition of 3 vol% metal particles
20	0.132	0.207
60	0.128	0.260
100	0.123	0.250
160	0.117	0.235
200	0.113	0.230
240	0.108	0.220

By the addition of the metal particles, the specific heat capacity can be lowered slightly. However, this effect is more than compensated by the considerably increased heat conductivity.

The following Table III provides a comparison of the different deposition rates of several metal particles which have been ground to grain sizes from 8 nm to 1 μ m. The sedimentation was verified using the above-mentioned heat carrier fluid Marlotherm. The particles in each case are stirred up and then one waits until the fluid no longer presents any turbidity. In each case, 3 vol% of metal powder were added.

Table III

Duration	Deposited quantity in %			
	Al	FeSi	Cu	Zn
5 min	not visible	30	50	30-40
10 min	same	70-75	80-90	70-90
30 min	same	100	100	100
1 h	1	100	100	100
10 h	18-20	100	100	100
24 h	50	100	100	100
48 h	100	100	100	100

While the other metals behave as predicted by theory, and, with particle diameters of such small size, present approximately the same deposition rates, the aluminum powder precipitates completely and its first depositions (1%) occur only after a duration which is twice as long as that required for the complete deposition of the metals examined for comparison.

For use in heat carrier fluids, it is essential that the deposited substances can be stirred up.

The comparative substances are introduced into the test flasks and allowed to deposit. Then the test flasks are rotated several times. In the process, it was shown that simple rotation is not sufficient to resuspend the comparison examples completely: with the exception of aluminum, all the other samples have to be shaken. With aluminum powder, it is sufficient to turn the flask over two times. It follows that, during the circulation of aluminum powder

containing heat carrier fluid, the turbulences, which are generated by the pumps and the pipes and incorporated elements which are present in any case, are sufficient to keep the aluminum powder completely in suspension.

If the circulating stream presents excessively laminar portions, then the fluid can be slightly homogenized using appropriate turbulators (slowly running stirrers).

Claims

1. Metal particle containing heat carrier fluid, particularly for solar collectors, characterized by a content of very finely ground aluminum powder.
2. Heat carrier fluid according to Claim 1, characterized in that the aluminum powder has a grain size from approximately 80 nm to approximately 1 μm , preferably approximately 0.1 μm .
3. Heat carrier fluid according to Claim 1 or 2, characterized in that the content of metal particles is equivalent to quantities of 0.5-10 vol%.
4. Heat carrier fluid according to at least one of Claims 1-3, characterized in that it contains oxidation inhibitors.
5. Heat carrier fluid according to Claim 4, characterized in that the oxidation inhibitors are products based on phenol.
6. Heat carrier fluid according to at least one of Claims 1-5, characterized in that it receives the addition of substances which prevent the aggregation of the metal particles, preferably polyacrylic acid.
7. Heat carrier fluid according to at least one of Claims 1-6, characterized by a content of surfactants.
8. Heat carrier fluid according to Claim 7, characterized in that one uses surfactants which are based on alkylaryl ethoxylate.
9. Heat carrier fluid according to at least one of Claims 1-8, characterized in that the aluminum powder is ground in the presence of the oxidation inhibitor.
10. Heat carrier fluid according to at least one of Claims 1-9, characterized in that the aluminum powder is ground in the heat carrier fluid.



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 41 31 516 A 1

51 Int. Cl.⁵:
C 09 K 5/00
F 24 J 2/00

21 Aktenzeichen: P 41 31 516.2
22 Anmeldetag: 21. 9. 91
43 Offenlegungstag: 8. 4. 93

DE 41 31 516 A 1

71 Anmelder:
RS Automatisierung GmbH, 6800 Mannheim, DE
74 Vertreter:
Fischer, W., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 6700 Ludwigshafen

72 Erfinder:
Grimm, Arnold, 6405 Eichenzell, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Wärmeträgerflüssigkeit

57 Die vorliegende Erfindung betrifft eine Wärmeträgerflüssigkeit, insbesondere für Sonnenkollektoren, mit einem Gehalt an feinstgemahlenen Aluminiumpartikeln.

DE 41 31 516 A 1

DE 41 31 516 A1

1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Ausnutzung niedriger Wärmepotentiale, wie insbesondere die Umwandlung von Sonnenenergie in Sonnenkollektoren, in denen eine Wärmeträgerflüssigkeit in Umlauf gehalten wird.

Dabei wird die Flüssigkeit am Ort des höheren Wärmepotentials erwärmt und der Wärmeinhalt an den Ort des niedrigen Potentials transportiert, wo dieser entnommen wird.

Bekannte Wärmeträgerflüssigkeiten wie Wasser, Glykole, organische oder synthetische Wärmeträgeröle weisen insbesondere den Nachteil einer relativ geringen Wärmeleitfähigkeit auf, so daß die Geschwindigkeit des Wärmetransports zwischen der Stelle der Erzeugung und derjenigen der Entnahme hierdurch eingeschränkt ist, wobei an der Stelle der Wärmeaufnahme, wie an der Stelle der Wärmeabgabe, der Wärmetransport von den Oberflächen des Systems, wie umgekehrt, hierdurch negativ beeinflußt wird, so daß die Potentialdifferenz nur unbefriedigend ausgenutzt werden kann.

Aus der DE-OS 33 01 764 ist eine Wärmeträgerflüssigkeit bekannt geworden, die suspendierte feingemahlene anorganische Partikel enthält, um die Wärmeleitfähigkeit der Flüssigkeit zu erhöhen.

Die hierbei in der Praxis verwendeten Stoffe, wie Ferrite oder Ferrosilicium, haben sich jedoch wegen ihrer hohen Absetzgeschwindigkeit und einer deutlichen Viskositätszunahme nicht bewährt, so daß von der an sich sehr wünschenswerten hohen Wärmeleitfähigkeit, d. h. der hohen Wärmetransportgeschwindigkeit solcher Mischungen, derzeit kein Gebrauch gemacht wird.

Die vorliegende Erfindung hat sich daher die Aufgabe gestellt, eine Möglichkeit zu schaffen, bei welcher der Einsatz von Metallpulver in Wärmeträgerflüssigkeiten möglich wird, ohne daß wegen zu hoher Absetzgeschwindigkeit der Metallpartikel ein ständiges Aufrühren bzw. extrem hohe Umwälzgeschwindigkeiten in Flüssigkeit führenden Systemen nötig sind, die ständig eine hohe Turbulenz aufrechterhalten.

Die Lösung dieser Aufgabe gelingt erfindungsgemäß dadurch, daß man einer bekannten Wärmeträgerflüssigkeit feinstgemahlenes Aluminiumpulver zumischt.

Überraschenderweise läßt sich feinstgemahlenes Aluminiumpulver in einer Wärmeträgerflüssigkeit wesentlich besser suspendieren, als bisher bekannte anorganische Zuschlagstoffe, so daß eine so hergestellte Wärmeträgerflüssigkeit erheblich einfacher in Umlauf gehalten und damit die beabsichtigte Ausnutzung niedriger Wärmepotentialdifferenzen gegenüber herkömmlichen Lösungen wesentlich gesteigert werden kann.

Eine derartig modifizierte Wärmeträgerflüssigkeit weist z. B. bei Zugabe von 3 Vol.-% Metallpartikel überraschenderweise eine mehr als doppelt so hohe Wärmeleitfähigkeit auf.

Der Einsatz einer solchen Flüssigkeit ist nicht nur auf die Übertragung von Sonnenwärme oder dergleichen Energie auf niedrigem Potential beschränkt, es kann grundsätzlich auch Erd- oder sonstige Abwärme über Austauschflächen entnommen und mit erheblich höherem Wirkungsgrad übertragen werden.

Ebenso kann diese Flüssigkeit auch umgekehrt für eine gleichermaßen effektivere Kühlung eingesetzt werden.

Die Korngröße der Aluminiumpartikel muß dabei auf einen solchen Wert heruntERMahlbar sein, daß die Partikel weitestgehend im Schwebezustand suspendiert wer-

2

den können. Sie weisen hierzu Durchmesser von etwa 8 nm bis etwa 1 µm auf.

Die Partikel können der Flüssigkeit vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 10 Vol.-% zugesetzt werden.

Um eine Oxidation der Metallpartikel, die nach der Mahlung eine sehr große Oberfläche aufweisen und daher gegen Oxidation besonders empfindlich sind, und um eine daraus mögliche Knallgasbildung zu vermeiden, wird weiterhin vorgeschlagen, der Wärmeträgerflüssigkeit bekannte und geeignete Oxidationsinhibitoren, wie vorzugsweise solche auf Phenolbasis, zuzumischen.

Ebenso können die Verklumpung verhindernde Zusätze anwesend sein, hierzu eignen sich insbesondere Polyacrylsäuren, die den Teilchen eine gleichnamige negative elektrische Ladung vermitteln, so daß diese sich voneinander abstoßen.

Weiterhin ist es unabhängig von der Menge des eingesetzten Aluminiumpulvers, von Vorteil, die Pumpfähigkeit der Suspension durch Zugabe von Tensiden zu erhöhen, die die durch die Metallpartikelzugabe erhöhte Viskosität herabsetzen. Vorzugsweise kommen hierbei die an sich bekannten Alkylarylethoxylate zum Einsatz.

Ein weiterer, sehr gewünschter Effekt tritt durch die Zugabe der Metallpartikel dadurch auf, daß diese die Trägerflüssigkeit schwärzen. Die erfindungsgemäße Wärmeträgerflüssigkeit eignet sich daher neben der Aufnahme von Wärme durch Konvektion oder Wärmeleitung ganz besonders zur direkten Absorption von insbesondere Infrarotstrahlung aus dem Sonnenlicht in Sonnenkollektoren. Dabei ist das die Flüssigkeit führenden Leitungs- oder Plattenkammersystem nicht gefärbt (geschwärzt) und somit strahlungsdurchlässig, so daß sich die Flüssigkeit selbst erwärmt und die Wärmeaufnahme direkt erfolgt und nicht indirekt (durch Wärmeleitung) über aufgewärmte (geschwärzte) Wandungen, was zu einer mindestens um 15% gesteigerten Effektivität der Wärmeausnutzung führt.

Mit der Herstellung des erfindungsgemäß einzusetzenden feinstgemahlten Aluminiumpulvers ist ein Problem verbunden, daß darin besteht, daß derartige Stäube erhebliche Mengen an Luft oberflächlich binden und daher nur schwer in die Flüssigkeiten eingebracht und suspendiert werden können. Um gleichzeitig eine Korrosion des Metalls in der Trägerflüssigkeit und die damit verbundene Wasserstoffbildung zu unterbinden, wird vorgeschlagen, das Aluminium in Gegenwart der Oxidationsinhibitoren und/oder der Trägerflüssigkeit selbst zu vermahlen.

In den nachstehenden Tabellen sind Versuchsergebnisse wiedergegeben, die die Überlegenheit des erfindungsgemäßen Vorgehens belegen.

In der Tabelle I sind dabei Meßwerte über die Viskosität einer handelsüblichen Wärmeträgerflüssigkeit (Marlotherm S der Firma Hüls, Marl — synthetisches Wärmeüberträgeröl — gemessen wurde mit einem Rotationsviskosimeter VT 02 der Firma HAAKE Meßtechnik, Karlsruhe) enthalten, die sich bei verschiedenen Temperaturen auf die reine Flüssigkeit, auf einen Zusatz von 3 Vol.-% Aluminiumpulver einer mittleren Korngröße von etwa 0,1 µm und auf einen solchen unter zusätzlicher Beigabe von 0,3 bis 1,5 Gew.-% Alkylarylethoxylat beziehen.

DE 41 31 516 A1

3
Tabelle I

Temperatur	Viskosität [10^{-3} Pa·s] reine Flüssigkeit	Zusatz Metallpartikel	Zusatz Tensid
20	41	7,1	4,0
60	7,6	13,8	6,8
100	2,9	4,9	4,0
160	1,3	1,8	1,0
200	0,86	1,2	0,8
240	0,62	0,9	0,55

Der Viskositätsanstieg nach der Zugabe von 3 Vol-% Metallpartikel kann somit durch geringfügige Tensidzugabe mehr als ausgeglichen werden.

Tabelle II

Hier wird der Anstieg der Wärmeleitfähigkeit der in Tabelle I eingesetzten Flüssigkeit untersucht. Die Zugabe des Tensids verursacht keine spürbare Änderung der Werte.

Tabelle II

Temperatur [°C]	Wärmeleitfähigkeit λ [W/mK] reine Flüssigkeit	nach Zugabe von 3 Vol-% Metallpartikel
20	0,132	0,270
60	0,128	0,260
100	0,123	0,250
160	0,117	0,235
200	0,113	0,230
240	0,108	0,220

Durch die Zugabe der Metallpartikel kann die spezifische Wärmekapazität geringfügig herabgesetzt werden. Dieser Effekt wird jedoch durch die erheblich gesteigerte Wärmeleitfähigkeit mehr als ausgeglichen.

In der nachfolgenden Tabelle III werden die unterschiedlichen Absetzgeschwindigkeiten mehrerer auf Korngröße jeweils zwischen 8 nm und 1 μ m heruntergemahlener Metallpartikel gegenübergestellt. Die Sedimentation wurde in der oben genannten Wärmeträgerflüssigkeit Marlotherm geprüft. Die Teilchen werden jeweils aufgerührt und danach wurde abgewartet, bis die Flüssigkeiten keine Trübung mehr aufwiesen. Es wurden jeweils 3 Vol-% Metallpulver zugesetzt.

4
Tabelle III

Dauer	Absetzmenge in Prozent			
	Al	FeSi	Cu	Zn
5 min	nicht erkennbar	30	50	30—40
10 min	desgl.	70—75	80—90	70—90
30 min	desgl.	100	100	100
1 Std.	1	100	100	100
10 Std.	18—20	100	100	100
24 Std.	50	100	100	100
48 Std.	100	100	100	100

Während sich die übrigen Metalle nach der Theorie verhalten und bei derart geringen Teilchendurchmessern etwa gleiche Absetzgeschwindigkeiten aufweisen, fällt Aluminiumpulver völlig heraus und zeigt erste Absetzungen (1%) erst nach der doppelten Zeitspanne des völligen Absetzens der im Vergleich untersuchten Metalle.

Wesentlich für den Einsatz in Wärmeträgerflüssigkeiten ist auch die Aufwirbelbarkeit des Abgesetzten.

Die Vergleichssubstanzen wurden in Testkolben verbracht und absetzen gelassen. Danach wurden die Testkolben mehrfach gedreht. Dabei zeigte sich, daß einfaches Drehen nicht genügt, um die Vergleichsmetalle vollständig erneut zu suspendieren; mit Ausnahme von Aluminium mußten alle anderen Proben geschüttelt werden. Bei Aluminiumpulver genügte ein zweimaliges Wenden des Kolbens. Daraus folgt, daß beim Umwälzen von Aluminiumpulver enthaltenden Wärmeträgerflüssigkeiten die durch die Pumpen und Leitungen und ohnehin vorhandenen Einbauten erzeugten Turbulenzen genügen, um Aluminiumpulver vollständig in Suspension zu halten.

Sollte die umlaufende Strömung zu hohe laminare Anteile aufweisen, so kann die Flüssigkeit durch geeignete Turbulatoren (langsam laufende Rührer) leicht homogenisiert werden.

Parentansprüche

1. Metallpartikel enthaltende Wärmeträgerflüssigkeit, insbesondere für Sonnenkollektoren, gekennzeichnet durch einen Gehalt an feinstgemahltem Aluminiumpulver.
2. Wärmeträgerflüssigkeit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Aluminiumpulver eine Korngröße von etwa 80 nm bis etwa 1 μ m, vorzugsweise um 0,1 μ m, aufweist.
3. Wärmeträgerflüssigkeit nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallpartikel in Mengen von 0,5 bis 10 Vol-% in ihr enthalten sind.
4. Wärmeträgerflüssigkeit nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß diese Oxidationsinhibitoren enthält.
5. Wärmeträgerflüssigkeit nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidationsinhibitoren Produkte auf Phenolbasis sind.
6. Wärmeträgerflüssigkeit nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ihr die Verklumpung der Metallpartikel verhindernde Substanzen, vorzugsweise Polyacrylsäure, zugemischt ist.
7. Wärmeträgerflüssigkeit nach mindestens einem

DE 41 31 516 A1

5

6

der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Tensiden.

8. Wärmeträgerflüssigkeit nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Tenside solche auf Basis von Alkylarylethoxylat eingesetzt sind.

5

9. Wärmeträgerflüssigkeit nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Aluminiumpulver in Gegenwart des Oxidationsinhibitors gemahlen ist.

10. Wärmeträgerflüssigkeit nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Aluminiumpulver in der Wärmeträgerflüssigkeit gemahlen ist.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65